

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

CATALYST PROVIDE WITH HIGH HEAT-TRANSFER CAPABILITY AND PREPARATION PROCESS OF THE SAME CATALYST

Patent Number: JP2002066337
Publication date: 2002-03-05
Inventor(s): SHIIZAKI SHINJI;; NAGASHIMA IKUO;; KAMEYAMA HIDEO
Applicant(s): KAWASAKI HEAVY IND LTD;; KAMEYAMA HIDEO
Requested Patent: ☐ JP2002066337
Application Number: JP20000262454 20000831
Priority Number(s):
IPC Classification: B01J37/00; B01J23/44; B01J37/02; C25D11/18; C25D11/24
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high heat-transfer capability catalyst having a metal surface which functions as a heat transfer surface and is converted so as to exhibit a catalytic function, and on which a porous catalyst or carrier layer is thickly formed.

SOLUTION: This preparation process comprises subjecting the surface of aluminum used as a substrate material to anodic oxidation to form a substrate having a porous alumina surface, then, immersing the substrate in a solution containing a weak acid (or alkali) and a catalyst material or carrier material, to expand pores in the alumina layer and to obtain a catalyst body having such pores the inside of each of which is filled with the catalyst material or carrier material, wherein by immersing the porous anodically oxidized alumina in the solution containing the weak acid (or alkali) and the catalyst material or carrier material, the inside of each of the pores is filled with the catalyst material or carrier material and then the alumina layer is dissolved, to form a layer consisting of only the catalyst material or carrier material on the aluminum surface, and thereafter, depositing a metal on the resulting carrier layer by an impregnation method or ion-exchange method, to produce the objective catalyst.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-66337

(P2002-66337A)

(43) 公開日 平成14年3月5日(2002.3.5)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
B 0 1 J 37/00		B 0 1 J 37/00	K 4 G 0 6 9
23/44		23/44	M
37/02	1 0 1	37/02	1 0 1 A
C 2 5 D 11/18	3 0 8	C 2 5 D 11/18	3 0 8
11/24	3 0 2	11/24	3 0 2
審査請求 有 請求項の数17 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-262454(P2000-262454)

(22) 出願日 平成12年8月31日(2000.8.31)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願(平成12年度新エネルギー・産業技術総合開発機構 環境調和型高効率エネルギー利用システム開発委託研究 非平衡高効率メタノール分解反応技術の研究開発、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)

(71) 出願人 000000974

川崎重工業株式会社

兵庫県神戸市中央区東川崎町3丁目1番1号

(71) 出願人 000158895

亀山 秀雄

東京都三鷹市井の頭2-23-22

(72) 発明者 椎崎 伸二

兵庫県明石市川崎町1番1号 川崎重工業株式会社明石工場内

(74) 代理人 100076705

弁理士 塩出 真一 (外1名)

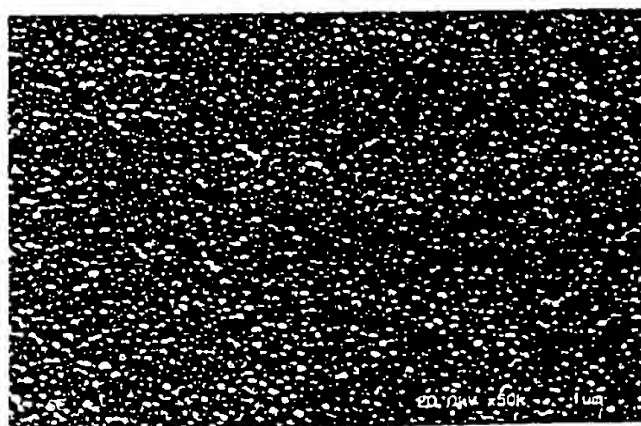
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高伝熱性触媒及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 伝熱面である金属表面を触媒化するとともに、多孔質な触媒層あるいは担体層を厚く形成させる。

【解決手段】 アルミニウムの表面を陽極酸化により多孔質化した基板を、弱酸(又はアルカリ)及び触媒あるいは担体物質を含んだ溶液中に浸漬することにより、アルミナ層の細孔を拡大し、細孔中に触媒あるいは担体物質を満たした触媒体を得る。多孔質な陽極酸化アルミナを弱酸(又はアルカリ)及び触媒あるいは担体物質を含んだ溶液中に浸漬することにより、細孔内に触媒あるいは担体物質を満たすと同時に、アルミナ層を溶解させ、触媒あるいは担体物質の単独層を形成させる。得られた担体層に含浸法、イオン交換法などにより金属を担持した触媒を得る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極酸化によって形成させたアルミナ層表面を有する基体を、弱酸又はアルカリ及び触媒を含んだ溶液中に浸漬することにより、アルミナ層の細孔径を拡大し、細孔内に触媒を満たすとともに、アルミナ層を溶解して除去し、触媒層を形成させてなることを特徴とする高伝熱性触媒。

【請求項2】 陽極酸化によって形成させたアルミナ層表面を有する基体を、弱酸又はアルカリ及び担体物質を含んだ溶液中に浸漬することにより、アルミナ層の細孔径を拡大し、細孔内に担体物質を満たすとともに、アルミナ層を溶解して除去し、担体層を形成させ得られた触媒担体に、触媒金属を担持してなることを特徴とする高伝熱性触媒。

【請求項3】 担体物質が、シリカ、ジルコニア、チタニア、セリア、酸化亜鉛、酸化バナジウム、酸化モリブデン、酸化スズ、酸化クロム、酸化鉄、コージェライト、ゼオライト、ペロブスカイト及び酸化マグネシウムのいずれか又はこれらの混合物である請求項2記載の高伝熱性触媒。

【請求項4】 触媒金属が、パラジウム、白金、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、ニッケル、コバルト、鉄、銅、亜鉛、金、銀、レニウム、マンガン及びスズのいずれか又はこれらの合金もしくは混合物である請求項2又は3記載の高伝熱性触媒。

【請求項5】 陽極酸化によって形成させたアルミナ層表面を有する基体を、弱酸又はアルカリ及び触媒を含んだ溶液中に浸漬することにより、アルミナ層の細孔径を拡大し、細孔内に触媒を満たすとともに、アルミナ層を溶解して除去し、触媒層を形成させることを特徴とする高伝熱性触媒の製造方法。

【請求項6】 陽極酸化によって形成させたアルミナ層表面を有する基体を、弱酸又はアルカリ及び触媒を含んだ溶液中に浸漬することにより、細孔内に触媒を満たし、ついで、酸又はアルカリの液中に浸漬してアルミナ層を溶解させ、触媒層を形成させることを特徴とする高伝熱性触媒の製造方法。

【請求項7】 請求項5又は6記載の方法を繰り返すことにより、被膜中のアルミナを溶解させ、触媒層を形成させることを特徴とする高伝熱性触媒の製造方法。

【請求項8】 陽極酸化によって形成させたアルミナ層表面を有する基体を、酸又はアルカリの液中に浸漬してアルミナ層の細孔径を拡大させた後、請求項5又は6記載の方法を少なくとも1回実施することにより、触媒層を形成させることを特徴とする高伝熱性触媒の製造方法。

【請求項9】 陽極酸化によって形成させたアルミナ層表面を有する基体を、弱酸又はアルカリ及び担体物質を含んだ溶液中に浸漬することにより、アルミナ層の細孔径を拡大し、細孔内に担体物質を満たすとともに、アル

ミナ層を溶解して除去し、担体層を形成させて触媒担体とし、得られた触媒担体に触媒金属を担持することを特徴とする高伝熱性触媒の製造方法。

【請求項10】 陽極酸化によって形成させたアルミナ層表面を有する基体を、弱酸又はアルカリ及び担体物質を含んだ溶液中に浸漬することにより、細孔内に担体物質を満たし、ついで、酸又はアルカリの液中に浸漬してアルミナ層を溶解させ、担体層を形成させて触媒担体とし、得られた触媒担体に触媒金属を担持することを特徴とする高伝熱性触媒の製造方法。

【請求項11】 請求項9又は10記載の方法を繰り返すことにより、被膜中のアルミナを溶解させ、担体層を形成させることを特徴とする高伝熱性触媒の製造方法。

【請求項12】 陽極酸化によって形成させたアルミナ層表面を有する基体を、酸又はアルカリの液中に浸漬してアルミナ層の細孔径を拡大させた後、請求項9又は10記載の方法を少なくとも1回実施することにより、担体層を形成させることを特徴とする高伝熱性触媒の製造方法。

【請求項13】 担体物質の粒子径を調整することにより、触媒の比表面積を調整する請求項9～12のいずれかに記載の高伝熱性触媒の製造方法。

【請求項14】 担体物質として、シリカ、ジルコニア、チタニア、セリア、酸化亜鉛、酸化バナジウム、酸化モリブデン、酸化スズ、酸化クロム、酸化鉄、コージェライト、ゼオライト、ペロブスカイト及び酸化マグネシウムのいずれか又はこれらの混合物を用いる請求項9～13のいずれかに記載の高伝熱性触媒の製造方法。

【請求項15】 触媒金属として、パラジウム、白金、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、ニッケル、コバルト、鉄、銅、亜鉛、金、銀、レニウム、マンガン及びスズのいずれか又はこれらの合金もしくは混合物を用いる請求項9～14のいずれかに記載の高伝熱性触媒の製造方法。

【請求項16】 触媒担体に、含浸法、イオン交換法又は析出沈殿法により触媒金属を担持する請求項9～15のいずれかに記載の高伝熱性触媒の製造方法。

【請求項17】 弱酸としてシュウ酸を用いる請求項5～16のいずれかに記載の高伝熱性触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、伝熱面である金属表面を触媒化し、反応に必要な熱を直接熱伝導により供給、あるいは反応により発生した熱を熱伝導により効率よく除去することができる高伝熱性触媒及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】金属板表面上にシリカ被膜を形成させる技術としては、例えば、特開平10-73227号公報に示されるように、アルミニウム表面を陽極酸化した基

板上のアルミナ層の上にシリカ層を形成させる技術がある。このようにして得られた担体に触媒を担持して使用する場合、アルミナは固体酸性であり、メタノール分解反応などのアルミナが担体として不適な反応においては、下記のような問題点が生じる。

(1) 金属酸化物を二種類以上複合すると強い固体酸性を発現することがある。特に、シリカ-アルミナの固体酸性は強い。

(2) アルミナ層をシリカで完全に被覆することができず、アルミナ層が表面に残るため、メタノール分解などで副生成物が生成する原因となる。また、シリカ被覆時、あるいは触媒担持時に40～100℃の水溶液に陽極酸化アルミナを浸漬するとアルミナが水和し、これを焼成するとγ-アルミナとなり固体酸性が増加する。

(3) アルミナ層の上にシリカを被覆しており、触媒として機能しないアルミナ部分が残るため、熱伝導性が低下する。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記のような従来技術として、陽極酸化アルミナをゾル溶液中に浸漬することにより触媒層あるいは担体層を被覆させる方法があるが、アルミナ層の上に被覆させる方法であり、触媒層あるいは担体層が薄いとともに、上述したような問題点を有するアルミナの性質を完全に抑制することができなかった。また、特開平10-73227号公報記載の発明は、アルミナ層の上にシリカ層を形成させる方法であり、シリカ層が薄いとともに、アルミナの性質を完全に抑制することができなかった。

【0004】本発明は上記の諸点を鑑みなされたもので、本発明の目的は、多孔質な陽極酸化アルミナを弱酸又はアルカリと触媒又は担体物質を含んだ溶液中に浸漬することにより、アルミナ層の細孔を溶解して細孔径を拡大し、触媒又は担体をアルミナ層の内部まで浸漬させ、さらにアルミナ層を溶解させてアルミナを取り除き、多孔質な触媒層又は担体層を厚く形成させることができる高伝熱性触媒及びその製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明の高伝熱性触媒は、陽極酸化によって形成させたアルミナ層表面を有する基体を、弱酸又はアルカリ及び触媒を含んだ溶液中に浸漬することにより、アルミナ層の細孔径を拡大し、細孔内に触媒を満たすとともに、アルミナ層を溶解して除去し、触媒層を形成させる構成とされている。また、本発明の高伝熱性触媒は、陽極酸化によって形成させたアルミナ層表面を有する基体を、弱酸又はアルカリ及び担体物質を含んだ溶液中に浸漬することにより、アルミナ層の細孔径を拡大し、細孔内に担体物質を満たすとともに、アルミナ層を溶解して除去し、担体層を形成させ得られた触媒担体

に、触媒金属を担持してなることを特徴としている。

【0006】本発明の高伝熱性触媒の製造方法は、陽極酸化によって形成させたアルミナ層表面を有する基体を、弱酸又はアルカリ及び触媒を含んだ溶液中に浸漬することにより、アルミナ層の細孔径を拡大し、細孔内に触媒を満たすとともに、アルミナ層を溶解して除去し、触媒層を形成させることを特徴としている。また、本発明の方法は、陽極酸化によって形成させたアルミナ層表面を有する基体を、弱酸又はアルカリ及び触媒を含んだ溶液中に浸漬することにより、細孔内に触媒を満たし、ついで、酸又はアルカリの液の中に浸漬してアルミナ層を溶解させ、触媒層を形成させることを特徴としている。上記のいずれかの方法を繰り返すことにより、被膜中のアルミナを溶解させ、触媒層を形成させる場合もある。また、陽極酸化によって形成させたアルミナ層表面を有する基体を、酸又はアルカリの液の中に浸漬してアルミナ層の細孔径を拡大させた後、上記のいずれかの方法を少なくとも1回（1回以上）実施することにより、触媒層を形成させる場合もある。

【0007】また、本発明の方法は、陽極酸化によって形成させたアルミナ層表面を有する基体を、弱酸又はアルカリ及び担体物質を含んだ溶液中に浸漬することにより、アルミナ層の細孔径を拡大し、細孔内に担体物質を満たすとともに、アルミナ層を溶解して除去し、担体層を形成させて触媒担体とし、得られた触媒担体に触媒金属を担持することを特徴としている。また、本発明の方法は、陽極酸化によって形成させたアルミナ層表面を有する基体を、弱酸又はアルカリ及び担体物質を含んだ溶液中に浸漬することにより、細孔内に担体物質を満たし、ついで、酸又はアルカリの液の中に浸漬してアルミナ層を溶解させ、担体層を形成させて触媒担体とし、得られた触媒担体に触媒金属を担持することを特徴としている。上記のいずれかの方法を繰り返すことにより、被膜中のアルミナを溶解させ、担体層を形成させる場合もある。また、陽極酸化によって形成させたアルミナ層表面を有する基体を、酸又はアルカリの液の中に浸漬してアルミナ層の細孔径を拡大させた後、上記のいずれかの方法を少なくとも1回（1回以上）実施することにより、担体層を形成させる場合もある。

【0008】これらの本発明の方法において、担体物質の粒子径を調整することにより、触媒の比表面積を調整することができる。また、本発明においては、担体物質として、一例として、シリカ、ジルコニア、チタニア、セリア、酸化亜鉛、酸化バナジウム、酸化モリブデン、酸化スズ、酸化クロム、酸化鉄、コージェライト、ゼオライト、ペロブスカイト及び酸化マグネシウムのいずれか又はこれらの混合物を用いることができる。また、本発明においては、触媒金属として、一例として、パラジウム、白金、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、ニッケル、コバルト、鉄、銅、亜鉛、金、銀、レニウム、マ

ンガン及びスズのいずれか又はこれらの合金もしくは混合物を用いることができる。また、上記のいずれかの方法により得られた触媒担体に、含浸法、イオン交換法、析出沈殿法等により触媒金属を担持することができる。また、これらの本発明の方法においては、弱酸としてシュウ酸を用いることが好ましい。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明は下記の実施の形態に何ら限定されるものではなく、適宜変更して実施することが可能なものである。アルミニウムの表面を陽極酸化により多孔質化した基板を、弱酸（又はアルカリ）及び触媒あるいは担体物質のみを含んだ溶液（ゾル溶液）中に浸漬することにより、アルミナ層の細孔径が拡大され、細孔中に触媒あるいは担体物質を満した触媒体が得られる。この場合、多孔質な陽極酸化アルミナを弱酸（又はアルカリ）及び触媒あるいは担体物質を含んだ溶液中に浸漬することにより、細孔内に触媒あるいは担体物質を満すとともに、アルミナ層を溶解させ、触媒あるいは担体物質の単独層を形成させることができる。そして、担体層の場合には、この担体層に含浸法、イオン交換法、析出沈殿法等により触媒金属を担持して触媒を得る。

【0010】本発明で使用する基体は、アルミニウム自体のみならず、アルミニウム層を表面に有する基体も含まれる。例えば、鉄、銅、ステンレス合金等の基体表面をアルミニウム層で被覆したものを用いることもできる。また、形状も板状のみならず、チューブ、波板など様々な形状のものを用いることができる。陽極酸化の条件は、生成したアルミナ層のBET比表面積が大きくなるように適宜設定することが好ましく、本発明においては陽極酸化の処理液温度を10～40℃とすることが好ましい。また、陽極酸化の処理時間は処理条件によって異なるが、例えば、シュウ酸水溶液を処理液とし、処理液温度を20℃、電流密度を50A・m²とした場合には2時間以上、特に4時間以上とすることが好ましい。陽極酸化アルミナを浸漬するゾル溶液には弱酸又はアルカリを添加するが、添加する弱酸としてはシュウ酸を用いることが好ましい。また、アルカリとしては炭酸ナトリウム等を用いることができる。

【0011】また、多孔質な陽極酸化アルミナを弱酸（又はアルカリ）及び触媒あるいは担体物質を含んだ溶液（ゾル溶液）中に浸漬することにより、細孔内に触媒あるいは担体物質を満し、ついで、酸又はアルカリの液中に浸漬してアルミナ層を溶解させ、触媒あるいは担体のみの層を形成させることが好ましい。この場合、上*

*記のいずれかの方法を繰り返すことにより、被膜中のアルミナを溶解させ、触媒あるいは担体のみの層を形成させることができる。また、多孔質な陽極酸化アルミナを弱酸（又はアルカリ）の液中に浸漬してアルミナ層の細孔径を拡大させた後、上記のいずれかの方法を少なくとも1回以上行うことにより、触媒層あるいは担体層を形成させることが好ましい。また、上記の担体物質の粒子径を調整することにより、触媒の比表面積を調整することができる。上記の担体物質としては、一例として、シリカ、ジルコニア、チタニア、セリア、酸化亜鉛、酸化バナジウム、酸化モリブデン、酸化スズ、酸化クロム、酸化鉄、コージェライト、ゼオライト、ペロブスカイト及び酸化マグネシウムのいずれか又はこれらの混合物などが用いられる。上記の触媒金属としては、一例として、パラジウム、白金、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、ニッケル、コバルト、鉄、銅、亜鉛、金、銀、レニウム、マンガン及びスズのいずれか又はこれらの合金もしくは混合物などが用いられる。

【0012】

【実施例】つぎに、本発明の実施例及び比較例について説明する。

1) 触媒体の調製

厚さ0.3mmのAl板（JIS規格A1050）を水酸化ナトリウム水溶液、硝酸により洗浄したのち、20℃の4wt%シュウ酸溶液中で、電流密度15～50A・m²の直流電流で16時間陽極酸化を行った。次に、50wt%の市販コロイダルシリカゾル300mlに対して無水シュウ酸12.5gを添加したゾル溶液（シュウ酸4wt%添加）を調製した。また、比較のため、シュウ酸を添加しないもの、硝酸、塩酸、硫酸、酢酸をそれぞれ添加しpH1に調整したものも調製した。これらの溶液を液温10～25℃に調整し、陽極酸化した基板を10～96時間浸漬し、取り出し後、400℃で1時間焼成した。浸漬時間と酸化層厚さ、及び見かけ面積当たりのSi分析値を表1に示す。シュウ酸を添加しない場合は、浸漬時間によらず膜厚はほぼ一定であったが、シュウ酸を添加した場合は、浸漬時間が長いほど膜厚は減少した。一方、Si分析値を比較すると、10時間の浸漬ではシュウ酸添加の有無にかかわらず、約14g・m²とほぼ同じであるが、シュウ酸を添加した場合は浸漬時間が長いほどSiO₂重量は増加して、酸化層が減少するのに対して、添加しない場合はほぼ一定であった。

【0013】

【表1】

表1 シリカコーティング前後の諸物性(シュウ酸添加比較)

No.	シュウ酸濃度 [wt%]	浸漬時間 [h]	浸漬前膜厚 [μm]	浸漬後膜厚 [μm]	SiO ₂ 重量 [$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$]	BET比表面積 [$\text{m}^2\cdot\text{m}^{-2}$]	酸化層重量 [$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$]
S101	4	10	118.7	122.3	28.2	5096	242
S102	4	20	118.7	112.8	36.2	4789	171
S103	4	24	118.7	126.3	33.2		218
S104	4	40	116.9	95.8	40.6	5862	139
S105	4	48	118.7	116.1	41.3		128
S106	4	96	118.7	63.2	53.3	5503	27
S119	0	10	116.9	132.0	30.6		230
S120	0	20	116.9	141.2	26.5	6111	264
S121	0	40	116.9	138.0	29.5	6750	263
S122	0	96	118.7	141.0	31.7		268

【0014】2) 酸の比較(比較例)

比較として、コロイダルシリカゾルに添加する酸の種類について比較・検討した。硫酸、硝酸、塩酸、酢酸を添加した場合はそれぞれ50~100時間ですべてゲル化した。一方、シュウ酸を添加した場合は100時間程度でもゲル化しなかった。酸を添加する場合は、シュウ酸が適当であることがわかった。

3) シリカゾル温度の影響

シュウ酸を添加したシリカゾル溶液(シュウ酸4wt%添*20 【表2】

表2 シリカコーティング前後の諸物性(シリカゾル温度比較)

No.	温度 [$^{\circ}\text{C}$]	浸漬時間 [h]	浸漬前膜厚 [μm]	浸漬後膜厚 [μm]	SiO ₂ 重量 [$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$]	酸化層重量 [$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$]	BET比表面積 [$\text{m}^2\cdot\text{m}^{-2}$]	細孔容積 [$\text{cm}^3\cdot\text{m}^{-2}$]
S111	10	10	115.5	113.4	32.5	240		
S112	10	20	117.4	113.9	36.4	254		
S113	10	40	118.0	113.5	40.9	216		
S101	15	10	118.7	122.3	28.2	242	5096	25.3
S102	15	20	118.7	112.8	36.2	171	4789	21.9
S103	15	24	118.7	126.3	33.2	218		
S104	15	40	116.9	95.8	40.6	139	5862	26.0
S105	15	48	118.7	116.1	41.3	128		
S106	15	96	118.7	63.2	53.3	27		
S115	20	10	117.0	114.6	38.1	223		
S116	20	20	117.4	110.5	41.7	199		
S117	20	40	118.9	84.4	48.8	105		
S107	25	10	118.4	105.3	42.4	181		
S108	25	20	116.8	97.8	46.2	150		
S109	25	40	117.9	41.0	40.6	18		
S110	25	96						

【0016】4) アルミナ層厚さの比較

陽極酸化時の電流密度を変化させ、被膜厚さの異なる基板を比較した。浸漬温度は15 $^{\circ}\text{C}$ に固定した。浸漬時間と被膜厚さ、Si分析値を表3に示す。陽極酸化の電流密度にかかわらず被膜の減少する速度はほぼ一定であり、アルミナの溶出速度は一定であると考えられる。S 40

iの分析値は50A $\cdot\text{m}^{-2}$ では浸漬時間が長いほど増加す ※

* 加)の温度の影響について検討した。陽極酸化条件は電流密度50A $\cdot\text{m}^{-2}$ とした。表2に浸漬時間と膜厚、Si分析値の関係を示す。温度が高いほど、SiO₂重量が増加し酸化層重量が減少した。ただし、酸化層の厚さはゾルの温度が高く浸漬時間が長いほど小さくなり、25 $^{\circ}\text{C}$ で40時間浸漬した場合は、酸化層の厚さは浸漬前の半分以下となった。

【0015】

※るが、15、25A $\cdot\text{m}^{-2}$ の場合は増加しない。初期の膜厚が薄い場合は、シュウ酸を添加したシリカゾルに浸漬するとアルミナ層が薄くなり過ぎるためであると考えられ、シリカの量を増やすためにはある程度のアルミナ層の厚さが必要であることがわかった。

【0017】

【表3】

表3 シリカコーティング前後の諸物性(陽極酸化電流密度の比較)

No.	陽極酸化電流密度 [A·m ⁻²]	浸漬時間 [h]	浸漬前膜厚 [μm]	浸漬後膜厚 [μm]	SiO ₂ 重量 [g·m ⁻²]	酸化層重量 [g·m ⁻²]	BET比表面積 [m ² ·m ⁻²]	細孔容積 [cm ³ ·m ⁻²]
S127	15	10	35.4	40.4	7.8	50.6		
S128	15	20	35.6	35.5	8.5	40.3		
S129	15	40	35.6	21.8	7.9	8.6		
S123	25	10	58.0	62.8	42.4	95.8		
S124	25	20	58.0	53.0	46.2	84.3		
S125	25	40	58.0	32.8	40.6	33.6		
S101	50	10	118.7	122.3	13.2	242	5096	25.3
S102	50	20	118.7	112.8	16.9	171	4789	21.9
S103	50	24	118.7	126.3	15.5	218		
S104	50	40	116.9	95.8	19.0	139	5862	26.0
S105	50	48	118.7	116.1	19.3	127		
S106	50	96	118.7	63.2	24.9	27.4		

【0018】5) 細孔分布の測定

陽極酸化条件 $50 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ (16時間浸漬) の基板を 15°C にてゾル溶液に浸漬した基板について細孔分布を測定した。図1に単位みかけ面積当たりの細孔分布を示す。陽極酸化直後は直径 40 nm 付近に細孔径のピークがあるのに対して、シリカを被覆した後は 40 nm 付近の細孔はなくなり、 $10 \sim 20 \text{ nm}$ へと細孔径のピークがシフトしていた。陽極酸化被膜をシュウ酸水溶液に浸漬すること
20
で細孔径が拡大することがパワーワイドニング法として知られているが、逆に小さくなっている。また、 40°C 程度の温水に数時間陽極酸化被膜を浸漬するとアルミナ層の細孔は水和、封孔され、焼成すると条件にもよるが細孔径が直径 $4 \sim 20 \text{ nm}$ 程度と小さくなった。念のため、 15°C の蒸留水中に 40 時間浸漬した基板の比表面積、細孔分布を測定したところ、陽極酸化直後とほぼ同じであった。 15°C では水和、封孔は生じていないことが確認された。一方、使用したシリカゾルの粒子径は 27 nm であることから、陽極酸化で生成した細孔内に十分
30
侵入しうる。このことから、細孔径の変化はアルミナ層自体の変化ではなく、シリカ粒子が陽極酸化で生成した細孔内に侵入し、中を満たしたためであると考えられる。

【0019】6) EPMAによる断面分析

陽極酸化条件 $50 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ (16時間浸漬) の基板を 15°C にてゾル溶液に浸漬した基板について、基板断面の元素分布をEPMA (electron probe micro analysis) により測定した。結果を
40
図2に示す。浸漬時間 10 時間ではアルミナ層の厚さ約 $120 \mu\text{m}$ であったのに対して、Siは表面から $20 \mu\text{m}$ 付近までしか分布していなかった。 40 時間浸漬後は、アルミナが溶解するため酸化層の厚さが薄くなるが、細孔壁の溶解とともにシリカ粒子が侵入しやすくなるためSi層の厚さは大きくなり、 96 時間浸漬後は、完全にアルミナ層の底部までSiが達していた。また、アルミナ層の溶解のため、浸漬時間が長いほどAlの強度が弱くなっていく。

【0020】7) SEM (電子顕微鏡) による観察

陽極酸化条件は $50 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ (16時間浸漬)、シュウ酸
50

を添加したシリカゾルへ 15°C にて 96 時間浸漬したものと、シリカゾル浸漬前の基板を比較した。図3、図4にそれぞれシリカゾル浸漬前とシリカゾル浸漬後の表面の写真を示す。図3に示すように、陽極酸化直後は直径 50 nm 程度の細孔が観察された。シリカゾルへの浸漬後は、図4に示すように、直径 30 nm 程度のシリカ粒子で覆われ、細孔は $10 \sim 30 \text{ nm}$ 程度であった。両者とも細孔分布の測定結果とほぼ一致していることが確認された。図5、図6にそれぞれシリカゾル浸漬前とシリカゾル浸漬後の断面の写真を示す。図5に示すように、陽極酸化直後は酸化層全体はほぼ均一であった。一方、シリカゾルに 96 時間浸漬した後は、図6に示すように、表面から $20 \mu\text{m}$ 付近までは緻密な層であるが、それより内部はアルミナの溶解により $2 \sim 5 \mu\text{m}$ くらいの大きな穴が生成していた。N₂の吸脱着曲線からは直径数百nm以上の細孔は測定できないため、図1の細孔分布には現れていない。また、表1においてシリカの増加量よりアルミナの減少量がかなり大きい、このような大きい細孔が生成するためであることがわかった。触媒担体としての機能を考えると、直径 10 nm 程度の細孔のみでは、酸化層が厚いとガスの拡散が反応の律速となりやすいが、このような大きな細孔が存在するとガスが拡散しやすくなり、触媒担体として優れた特性が期待できる。

【0021】8) 触媒活性

上記の方法により得られた $5 \times 10 \text{ cm}$ の基板 (陽極酸化条件 $50 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 16 時間浸漬、シリカゾルへの浸漬時間 0 、 10 時間、 40 時間) を、酢酸パラジウム 0.002 mol/L のアセトン溶液に 24 時間浸漬した後、 40°C にて 3 時間焼成して触媒化した。メタノールの分解反応は固体酸量の強度に応じてジメチルエーテルの副生量が増加することが知られている。これらの板状の触媒を 5 mm 四方に切断し、充填層型反応器にて下記の条件で、メタノール分解活性の評価試験を行った。

触媒充填量: 24 cm^3

メタノール濃度: 40% (N₂希釈)

ガス流量: 250 ml/min

反応温度: 250°C

圧力: 1.7 atm

表4に結果を示す。シリカコーティングを施した触媒はジメチルエーテルの副生量を抑制する効果があることがわかった。

* {0022}
[表4]

表4 反応試験結果

シリカゾルへの浸漬時間 [h]	反応率 [%]	選択率[%]				
		CO	CO ₂	CH ₄	CH ₃ OCH ₃	HCOOCH ₃
0	31.06	56.58	0.39	1.14	41.8	0.09
10	9.72	93.75	0	1.15	4.83	0.27
40	8.05	93.32	0	1.23	5.21	0.24

{0023} 9) 酸浸漬処理によるシリカ担持量の増加
陽極酸化アルミニウム基板を酸浸漬により細孔を拡大させた後、シリカゾルに浸漬した。陽極酸化（電流密度50 A・m⁻²、浸漬時間16時間）した基板を4wt%シュウ酸溶液中に20℃にて表5に示す浸漬条件で浸漬した後、送風により乾燥させ、コロイダルシリカゾル溶液に15℃にて20時間浸漬し、400℃で1時間焼成し ※

※た。上記の実施例で酸浸漬を行わない場合は、同じく15℃、20時間の場合のSi担持量は16.9 g/m²であったので、前処理として酸浸漬を行った方がSi担持量が大きくなった。また、酸への浸漬時間が長くなると膜厚が減少するため、Si担持量は小さくなった。

{0024}

[表5]

表5 ポアワイドニング条件とシリカ担持量

No.	酸浸漬温度 [℃]	酸浸漬時間 [h]	酸化層厚さ [μm]	Si 担持量 [g/m ²]	備考
S102	—	—	113	16.9	前処理なし
S154	15	10	102	19.8	
S155	15	20	95	21.4	
S156	15	40	77	21.9	
S157	15	96	7.8	11.2	
S158	20	10	94	20.6	
S159	20	20	73	23.2	
S160	20	40	26	15.5	

{0025} 10) シリカ粒子径による比表面積の制御
粒子径の異なるシリカゾルにシュウ酸4wt%を添加しシリカゾル溶液を調製した。ここに、電流密度50 A・m⁻²、浸漬時間16時間の条件で陽極酸化したアルミニウム基板を、上記のシリカゾル溶液に20℃にて10時★

★間浸漬し、比表面積を比較した。表6に示すとおり、シリカゾルの粒子径が小さいほど、基板の見かけ面積当たりのBET比表面積は大きくなった。

{0026}

[表6]

表6 シリカ粒子径と比表面積

ゾル	平均シリカ粒子径 [nm]	BET 比表面積 [m ² /m ²]
A	27	5090
B	12	5946
C	8	6593

{0027} 11) アルカリ添加による細孔径の拡大
シリカゾル中にシュウ酸の代わりに弱アルカリ性の炭酸ナトリウムを添加し、上述した実施例と同じように陽極酸化アルミナを浸漬した場合も、シュウ酸の場合とほぼ同様の結果が得られた。

{0028}

[発明の効果] 本発明は上記のように構成されているの 50

で、つぎのような効果を奏する。

(1) アルミナ層の細孔を溶解して細孔径を拡大し、触媒又は担体をアルミナ層の内部まで浸漬させ、さらにアルミナ層を溶解させてアルミナを取り除き、多孔質な触媒層又は担体層を厚く形成させることができる。

(2) 本発明では、担体層を形成させるとともに、アルミナ層を溶解して除去するため、アルミナと担体物質

が複合化合物を作らず、固体酸性が発現しない。

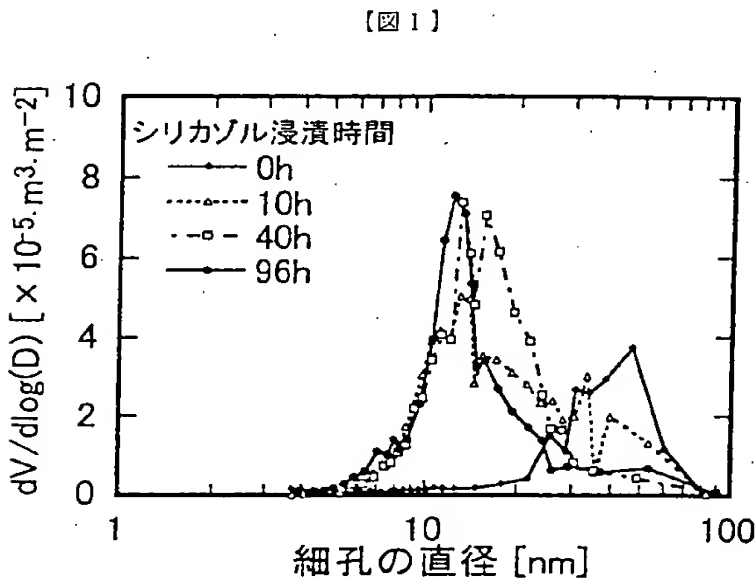
(3) アルミナ層を溶解して除去するため、固体酸であるアルミナの影響を除去することができ、アルミナが担体として不適な反応にも触媒として使用することができる。

(4) 触媒(担体)層と金属の間にアルミナ層がないため、熱伝導性が低下しない。さらに、触媒あるいは担体層が大きいため、比表面積を大きくすることができる。また、アルミナ層が溶解したあとが大きなマクロ細孔となるので反応ガスが透過しやすい。

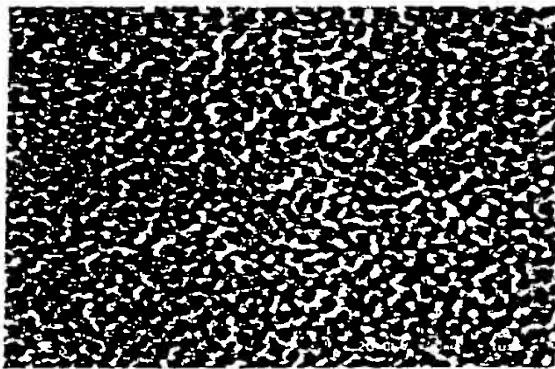
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例における基板の単位みかけ面積当たりの細孔径分布を示すグラフである。

【図2】本発明の実施例におけるEPMAによる基板の*



【図3】



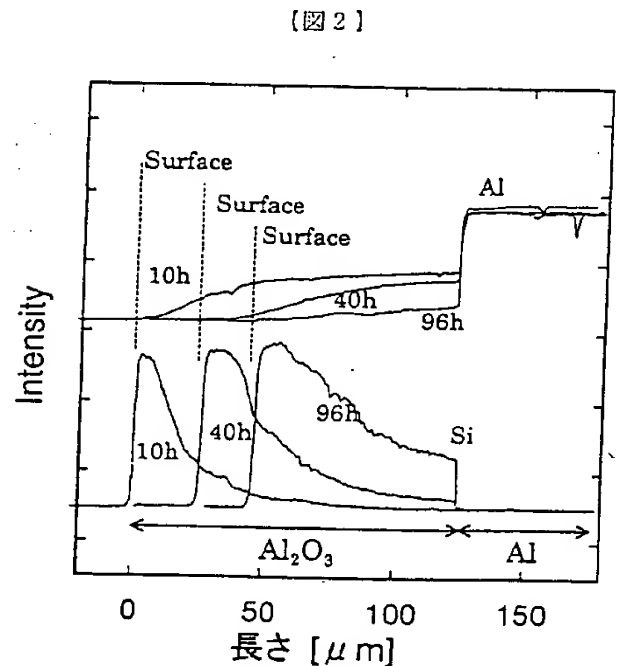
*断面分析結果を示すグラフである。

【図3】本発明の実施例におけるシリカゾル浸漬前の基板表面の組織を観察した結果を示す電子顕微鏡写真である(倍率50,000倍)。

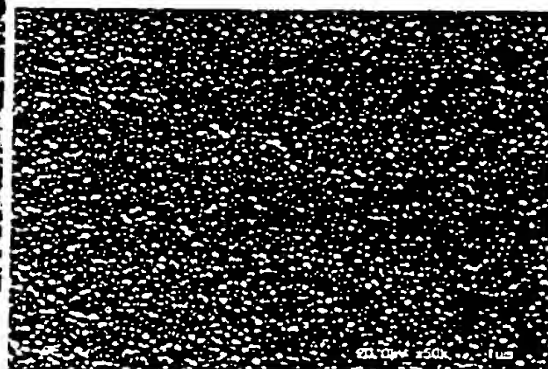
【図4】本発明の実施例におけるシリカゾル浸漬後の基板表面の組織を観察した結果を示す電子顕微鏡写真である(倍率50,000倍)。

【図5】本発明の実施例におけるシリカゾル浸漬前の基板断面の組織を観察した結果を示す電子顕微鏡写真である(倍率500倍)。

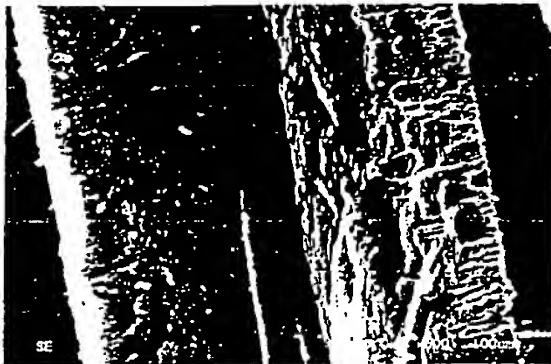
【図6】本発明の実施例におけるシリカゾル浸漬後の基板断面の組織を観察した結果を示す電子顕微鏡写真である(倍率500倍)。



【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

- (72) 発明者 永島 郁男
兵庫県明石市川崎町1番1号 川崎重工業
株式会社明石工場内
(72) 発明者 亀山 秀雄
東京都三鷹市井の頭2-13-28

Fターム(参考) 4G069 AA01 AA03 AA08 AA09 AA12
BA01A BA01B BA02A BA04A
BA05A BA06A BA07A BA13A
BB04A BB04B BC22A BC31A
BC32A BC33A BC35A BC43A
BC54A BC58A BC59A BC62A
BC64A BC66A BC67A BC68A
BC70A BC71A BC72A BC74A
BC75A ED10 EE05 FA03
FB42